

PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08K 5/00, C08J 3/18, C08L 25/08, C09J 125/02, B65D 53/00, D06N 1/00, 3/04</p>	A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/15994</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 15. Juni 1995 (15.06.95)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/04000</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 1. December 1994 (01.12.94)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 43 42 098.2 10. December 1993 (10.12.93) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BECK, Michael [DE/DE]; Kölner Landstrasse 115, D-40591 Düsseldorf (DE). JEROMIN, Lutz [DE/DE]; Am Bandsbusch 84, D-40723 Hilden (DE). HÖLTGEN, Christiane [DE/DE]; Benning- hauser Strasse 18, D-40591 Düsseldorf (DE). RITTER, Wolfgang [DE/DE]; Am Bandenfeld 74, D-42781 Haan (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, CZ, HU, JP, KR, US, eu- ropäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>
<p>(54) Title: PLASTISOL COMPOSITION</p> <p>(54) Bezeichnung: PLASTISOLZUSAMMENSETZUNG</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The description relates to a plastisol composition based on pearl polymers. The pearl polymers preferably have a core/shell structure and an average diameter of 1 to 150 µm. They are advantageously free of chlorine and consist at least of a) styrene, α-methyl styrene and/or p-methyl styrene and b) 2 to 20 wt. % (in relation to the copolymer) of olefinically unsaturated carboxylic acids. The plastisol composition of the invention can be used in the production of coating compounds, sealants and adhesives.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Es wird eine Plastisolzusammensetzung auf der Basis von Perlpolymerisaten beschrieben. Vorzugsweise haben die Perlpolymerisate eine Kern/Schale-Struktur und einen mittleren Durchmesser von 1 bis 150 µm. Zweckmäßigerweise sind die Perlpolymerisate chlorfrei und aufgebaut mindestens aus a) Styrol, α-Methylstyrol und/oder p-Methylstyrol einerseits sowie b) 2 bis 20 Gew.-% (bezogen auf das Copolymere) an olefinisch ungesättigten Carbonsäuren. Die erfindungsgemäße Plastisolzusammensetzung kann zur Herstellung von Beschichtungsmassen, Dichtstoffen und Klebstoffen verwendet werden.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

"Plastisolzusammensetzung"

Die Erfindung betrifft eine neuartige Plastisolzusammensetzung auf Basis von Perlpolymerisaten, Weichmachern und anorganischen Füllstoffen sowie gegebenenfalls weiteren üblichen Zusätzen.

Unter Plastisolen werden allgemein Dispersionen von organischen Kunststoffen in Weichmachern verstanden, welche beim Erwärmen auf höhere Temperatur gelieren und beim Abkühlen aushärten. Die in der Praxis heute noch gebräuchlichen Plastisole enthalten ganz überwiegend feinpulvriges Polyvinylchlorid (PVC), welches in einem flüssigen Weichmacher dispergiert ist und eine Paste bildet. Derartige Polyvinylchloridplastisole finden für die verschiedensten Zwecke Anwendung. Sie werden u.a. als Dichtungsmassen, z.B. für Nahtabdichtungen bei Metallbehältern oder als Bördelnahtkleber in der Metallindustrie, als Korrosionsschutzüberzüge für Metalle (beispielsweise als Unterbodenschutz für Kraftfahrzeuge), zum Imprägnieren und Beschichten von Substraten aus textilen Materialien (z. B. als Teppichrückseitenbeschichtung), als Kabelisolierungen usw. eingesetzt.

Bei der Herstellung und Anwendung von PVC-Plastisolen treten jedoch eine Reihe von Problemen auf. Schon die Herstellung von PVC selbst ist nicht unproblematisch, weil in den Produktionsstätten die dort Beschäftigten einer gesundheitlichen Gefährdung durch das monomere Vinylchlorid

- 2 -

ausgesetzt sind. Reste an monomeren Vinylchlorid im PVC könnten darüber hinaus auch bei der Weiterverarbeitung oder bei den Endverbrauchern gesundheitsgefährdend sein, obwohl die Gehalt im allgemeinen nur noch im ppb-Bereich liegen.

Besonders schwerwiegend ist bei der Anwendung von PVC-Plastisolen, daß das PVC sowohl wärme- als auch lichtempfindlich ist und zur Abspaltung von Chlorwasserstoff neigt. Dies stellt insbesondere dann ein ernstes Problem dar, wenn das Plastisol auf eine höhere Temperatur erhitzt werden muß, da der unter diesen Bedingungen freigesetzte Chlorwasserstoff korrodierend wirkt und metallische Substrate angreift. Dies gilt insbesondere, wenn zur Verkürzung der Gelierzeit verhältnismäßig hohe Einbrenntemperaturen Anwendung finden, oder wenn, wie bei der Punktschweißung, lokal hohe Temperaturen auftreten.

Das größte Problem tritt bei der Entsorgung von PVC enthaltenden Abfällen auf: neben Chlorwasserstoff können u. U. Dioxine entstehen, welche bekanntlich hochgiftig sind. In Verbindung mit Stahlschrott können PVC-Reste zu einer Erhöhung des Chloridgehaltes der Stahlschmelze führen, was ebenfalls nachteilig ist.

Es ist deshalb das Ziel der Erfindung, eine polyvinylchloridfreie Plastisolzusammensetzung zu entwickeln, deren Anwendungseigenschaften denen von PVC-Plastisolen entsprechen.

Es sind bereits Beschichtungsmassen auf Polyurethan- oder Acrylatbasis bekannt geworden, die z. B. in der Automobilindustrie anstelle von PVC-Plastisolen eingesetzt werden.

Zwei-Komponenten-Polyurethansysteme unterscheiden sich in der Anwendung grundlegend von üblichen Plastisolen, den Anwendern stehen die für deren

- 3 -

Verarbeitung erforderlichen komplizierten Anlagen in der Regel nicht zur Verfügung.

Es sind auch Einkomponenten-Polyurethansysteme bekannt, die jedoch alle eine Reihe von anderen Nachteilen haben:

- Feuchtigkeitshärtende Systeme haben eine hohe Viskosität und sind daher ohne Lösungsmittel nicht zu applizieren.
- Bei Systemen mit blockierten Isocyanatgruppen kann bei dicken Schichten die Flüchtigkeit des Blockierungsmittels zu Blasenbildung führen, außerdem ist das anwendbare Temperaturintervall zwischen 150 °C und 180 °C für die Einbrennbedingungen häufig nicht einzuhalten.
- Wässrige PU-Dispersionen passen wegen des zu verdampfenden Wassers nicht in den üblichen Fertigungsablauf.
- Mikroverkapselte Polyurethansysteme haben mangelnde Scherstabilität, was bei der Applikation zur Gelierung in den Pumpen führt.

Acrylat-Plastisole, wie sie durch die DE-B-24 54 235 und DE-B-25 29 732 bekanntgeworden sind, erfüllen zwar die eingangs genannten technischen Anforderungen weitgehend, die erforderlichen Acrylatpolymeren sind jedoch ebenfalls weitaus teurer als Polyvinylchlorid, so daß die Anwendung derartiger Acrylatplastisole bislang auf spezielle Anwendungsgebiete, beispielsweise als Punktschweißpasten, beschränkt geblieben ist, bei denen PVC-Plastisole völlig versagen. Plastisole auf Basis von Styrol/Acrylnitril-Mischpolymerisaten gemäß der EP-A-261 499 stellen wegen unzureichender Abriebfestigkeit und/oder Lagerstabilität ebenfalls noch keine befriedigende Lösung dar.

Die DE-A-41 39 382 schlägt Plastisole auf Basis von Kern/-Schale-Polymeren vor, bei denen der Kern der Polymerteilchen aus einem Dien-Elastomer gebildet wird und die Schale aus einer kontinuierlichen Schicht aus einem

- 4 -

Methylmethacrylatharz, einem Acrylnitrilharz oder einem Vinylchlorid-Polymer besteht.

Die beiden erstgenannten Schalenmaterialien erfüllen zwar die Forderung nach einem chlorfreien Polymer, jedoch werden für lagerstabile Plastisole Polymerteilchen mit einem hohen Anteil an hartem Schalenmaterial benötigt. Da diese Polymeranteile zumindest partiell unverträglich mit dem Weichmacher sind, entstehen nach dem Gelierprozeß heterodisperse Systeme, die keine optimalen Gebrauchseigenschaften erzielen lassen. Vinylchlorid-Polymer als Schalenmaterial reduziert zwar den Chlor-Anteil gegenüber reinen PVC-Plastisolen, da diese jedoch nicht chlorfrei sind, stellen diese Polymere nur eine wenig befriedigende Teillösung des Problems dar.

Die DE-A-40 34 725 beschreibt, daß man Plastisolzusammensetzungen mit ausgezeichneten Anwendungseigenschaften, insbesondere guter Lagerstabilität, guter Haftung auf Metallen und hoher Abriebfestigkeit und guten mechanischen Eigenschaften, erhalten kann, wenn man als organische Polymerkomponente durch Emulsionspolymerisation herstellbare Styrolcopolymer-Pulver einsetzt, welche

- a) Styrol und/oder α -Methylstyrol und/oder p-Methylstyrol und
- b) 3 bis 20 Gew.-% (bezogen auf das Copolymere) Methacrylsäure und/oder Acrylsäure und/oder Itaconsäure enthalten.

Bei der Emulsionspolymerisation dieser Styrolcopolymeren können Polymerteilchen mit einer sehr einheitlichen durchschnittlichen Primärteilchengröße von etwa 0,3 bis 1,5 μm erhalten werden, bei denen die polaren Carboxylgruppen im wesentlichen außen angeordnet sind und als lipophobe Reste offenbar für die Stabilität der Dispersionen dieser Teilchen im Weichmacher bei Raumtemperatur verantwortlich sind. Diese Copolymeren haben ein Molekulargewicht in der Größenordnung von 200.000 bis 1.000.000.

- 5 -

Üblicherweise werden die wäßrigen Polymerdispersionen durch Sprühtrocknungsverfahren getrocknet. Bei chlorfreien Polymeren treten hierbei jedoch zusätzliche Probleme auf, da die sehr feinteiligen Polymerpulver aufgrund ihrer sehr niedrigen minimalen Zündenergie zu Staubexplosionen neigen. Um dieses Risiko während des Trocknens auszuschalten, müssen die chlorfreien Polymerdispersionen unter inerten Bedingungen sprühgetrocknet werden, dieses Verfahren verteuert jedoch den Herstellungsprozeß für das Polymer in erheblicher Weise. Es bestand daher die Aufgabe, chlorfreie Polymerpulver für die Verwendung in Plastisolen bereitzustellen, die ohne teure Sprühtrocknungsverfahren unter Inertbedingungen auskommen.

Es wurde nun gefunden, daß sich aus bestimmten Perlpolymerisaten, nach einfacher Filtration und nachfolgender Trocknung, und Weichmachern und üblichen weiteren Zusätzen Plastisole herstellen lassen, die als Klebstoffe, Dichtstoffe und/oder Beschichtungsmassen geeignet sind.

Perlpolymerisation, häufig auch Suspensionspolymerisation genannt, ist an sich seit langem bekannt. Bei diesem Verfahren wird bekanntlich das - im Wasser weitgehend unlösliche - organische Monomere mit Hilfe von Schutzkolloiden und/oder Stabilisatoren als Dispersionshilfsmittel in wäßriger Phase suspendiert, und es werden mehr oder weniger große Polymerisatteilchen gebildet. Als Schutzkolloide und/oder Stabilisatoren werden dabei häufig in Wasser unlösliche anorganische Salze verwendet. Üblicherweise werden diese anorganischen Salze während der Aufarbeitung des Polymers von diesem abgetrennt und entfernt, z. B. durch Behandeln mit Säuren.

Es wurde jetzt gefunden, daß überraschenderweise die anorganischen Bestandteile im Polymer verbleiben können, so daß das Aufarbeitungsverfahren besonders einfach und damit ökonomisch wird.

- 6 -

Die Erfindung betrifft somit Plastisolzusammensetzungen auf Basis von Perlpolymerisaten, die nach der Polymerisation ohne weitere Aufbereitung von der wäßrigen Phase abfiltriert und anschließend in einem herkömmlichen Trocknungsverfahren von der Restfeuchte befreit werden.

Die Dispergierhilfsmittel werden dabei so ausgewählt, daß sie zumindest keinen störenden Einfluß in der Plastisolzusammensetzung ausüben, vorzugsweise sind sie zumindest zum Teil normaler Bestandteil des Plastisols. Der anorganische Bestandteil dieser Dispergierhilfsmittel - auch Pickering-Emulgator genannt - ist daher vorzugsweise Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Calciumsilikat oder ein Aluminosilikat. Zusätzlich werden in untergeordneter Menge ionische oder nichtionische Emulgatoren zugesetzt, wie z. B. Natrium-Cetyl-Stearylalkoholsulfat.

Im Prinzip können alle zur radikalischen Polymerisation befähigten Monomeren mit geringer Wasserlöslichkeit für dieses Suspensionspolymerisationsverfahren verwendet werden, vorzugsweise werden jedoch Styrol-Methacrylsäure oder Styrol-Acrylsäure-Copolymere wie sie in der DE-A-40 34 725 beschrieben sind, nach obigen Verfahren polymerisiert und in den erfindungsgemäßen Plastisolen eingesetzt. Dabei können die Monomeren entweder vollständig vorgelegt werden oder es wird nur das Styrol vorgelegt und die Methacrylsäure oder Acrylsäure wird während der Polymerisationsdauer zudosiert. Durch die unterschiedliche Löslichkeit der Monomeren im Polymer bzw. Wasser kann ein Konzentrationsgefälle der (Meth)acrylsäure über den Teilchenquerschnitt erreicht werden. Dies ist wünschenswert, weil damit im statistischen Mittel in jedem Polymermolekül ausreichend Carboxylgruppen für spätere Vernetzungsreaktionen und/oder Haftvermittlung vorhanden sind. Die Teilchengröße des Polymers kann in weiten Grenzen durch geeignete Wahl der Monomerkonzentration, des Monomer/Dispergiermittel-Verhältnisses sowie Rührerdrehzahl- und/oder -

- 7 -

geometrie variiert werden. Die mittlere Teilchengröße der Perlpolymerisate für die erfindungsgemäßen Plastisole liegt zwischen 1 µm und 150 µm, vorzugsweise zwischen 5 µm und 60 µm.

Das entstandene Polymer läßt sich sehr einfach durch Filtration und anschließende Trocknung bei 50 °C bis 150 °C, vorzugsweise bei 60 °C bis 100 °C vom Wasser abtrennen und kann direkt für die Plastisolherstellung verwendet werden, wobei der im Polymer verbleibende anorganische Bestandteil des Dispergierhilfsmittels als ohnehin im Plastisol notwendiger Füllstoff dient. Da der oben erwähnte Trocknungsvorgang nur zur Entfernung der Restfeuchte nach der Filtration dient, kommen für diesen Schritt die wenig aufwendigen und daher kostengünstigen Bandtrocknungsverfahren oder Trocknung im Fließbett in Frage. Überraschenderweise erhöht sich bei diesen Suspensionspolymeren die Mindestzündenergie um den Faktor von etwa 1.000 im Vergleich zu Polymeren, die gemäß DE-A-40 34 725 mit Hilfe des Sprühtrocknungsverfahrens hergestellt wurden. Dies ist erwünscht, da sich Polymere mit derart hoher Mindestzündenergie ohne großen Inertisierungsaufwand gefahrlos handhaben lassen.

Außer den bisher genannten Comonomeren können ebenfalls die in der DE-A-40 34 725 genannten Comonomeren verwendet werden, die dort genannten Comonomeren sind ausdrücklich Bestandteil dieser Anmeldung.

Die erfindungsgemäße Plastisolzusammensetzung enthält auf 100 Gew.-Teile des Styrolcopolymeren etwa 30 bis 1.000 Gew.-Teile Weichmacher. Als Weichmacher sind an sich die herkömmlichen organischen Weichmacher geeignet (vergl. hierzu Paul E. Bruins, Plasticizer Technology [Weinhold Publishing Corporation, New York], Band 1, Seiten 228-232). Bevorzugt werden Alkylphthalate wie Dibutylphthalat, Dioctylphthalat, Butylbenzylphthalat, Dibenzylphthalat und ganz besonders Diisononylphthalat (DINP). Geeignet sind jedoch auch die bekannten

- 8 -

Weichmacher aus der Gruppe der organischen Phosphate, Adipate und Sebacate oder auch Benzylbenzoat oder Diphenylether.

Außer den bisher genannten Zusätzen können die erfindungsgemäßen Plastisole noch übliche in der Plastisoltechnologie gebräuchliche Zusätze enthalten, dazu gehören unter anderem Füllstoffe wie z. B. Calciumcarbonat in Form der diversen Kreiden, Schwerspat, Glimmer, Vermiculit, Pigmente wie z. B. Titandioxid, Ruß, Eisenoxide, Treibmittel zur Herstellung von geschäumten Plastisolen, Alterungsschutzmittel, Rheologie-Hilfsmittel wie z. B. pyrogene Kieselsäuren, Bentone, Rizinusölderivate.

Die erfindungsgemäßen Plastisole eignen sich im Kraftfahrzeugbau besonders als Unterbodenschutzmittel sowie ferner als Klebstoffe für die Haubenunterfütterung, als Massen zum Schwellerschutz und als Punktschweißpasten, sowie andere Klebstoffanwendungen. In der Verpackungsindustrie können sie als Dichtungsmassen für Behälterverschlüsse wie Kronenkorken sowie als Nahtabdichtungsmittel und Bördelnahtklebstoffe für Blechdosen mit Vorteil Anwendung finden.

Außerdem lassen sich diese Plastisole auch für eine Vielzahl anderer technischer Anwendungen einsetzen, dazu zählen u. a. Beschichtungsmassen für Tapeten, Bodenbeläge, Textilbeschichtungsmassen, Ummantelung von Scheiben, z. B. für den Automobil- und sonstigen Fahrzeugbau analog zu dem in der EP-B-333 538 beschriebenen Verfahren, als Klebstoff zur Herstellung von Mehrscheibensicherheitsglas.

Zur näheren Erläuterung der Erfindung sollen die nachfolgenden Beispiele dienen:

- 9 -

B e i s p i e l e

Die Polymerisations-Reaktion erfolgt in einem Rührbehälter (R), der mit einem Rührer, bestehend aus drei MIG-Stufen, und Strombrechern ausgerüstet ist. Die Rührerdrehzahl ist stufenlos einstellbar. Als Vorlage wird ein Behälter (V) verwendet. Die Vorlage ist verwogen und über eine Edelstahlleitung mit dem Reaktor R verbunden. Die Dosierung erfolgt automatisch durch Vorwahl der entsprechenden Dosierate. Der Reaktor R besitzt verschiedene Heiz- bzw. Kühlkreisläufe. Über zwei getrennte, in R eingebaute, Temperaturfühler (Produkttemperatur) kann die Anlage in einem Temperaturbereich von 15 °C bis 120 °C betrieben werden. Zur Erzeugung einer inerten Atmosphäre im Reaktor R kann Stickstoff übergeleitet werden.

Wasser, Styrol, Initiator und Emulgator werden im Reaktor vorgelegt. Nach der Aufheizphase auf Reaktionstemperatur (80 bis 90 °C) beginnt die Polymerisation durch thermischen Zerfall des eingesetzten Peroxids.

Die Dosierung der Methacylsäure aus der Vorlage V in den Reaktor wird gravimetrisch gesteuert und erfolgt innerhalb der ersten drei bis vier Stunden der Reaktion. Die Gesamtreaktionszeit beträgt 7 bis 8 Stunden.

Die überschüssige Reaktionswärme wird durch Temperierung des Reaktors mit Mischwasser abgeführt.

Das vorliegende Verfahren ist eine einfache radikalische Copolymerisation von Styrol mit Methacylsäure in einer wäßrigen Suspension bei einem Wassergehalt von ca. 50 %. Die Polymerisation wird durch Dibenzoylperoxid oder ähnliche in Wasser schwer lösliche Initiatoren durch thermische Radikalbildung initiiert.

- 10 -

Nach Beendigung der Reaktion wird die Dispersion abgekühlt ($\leq 45\text{ }^{\circ}\text{C}$) und über ein Bandfilter abgelassen. Durch einen nachgeschalteten Trockner wird die Restfeuchte entfernt. Das erhaltene Pulver kann direkt zur Plastisolherstellung eingesetzt werden, es entstehen lagerstabile Plastisole.

Beispiel 1: Polymerisationsrezeptur A (2 l - Anlage)

	Einwaage	Gewichtsteile
Wasser	750,0 g	44,2 %
Styrol	750,0 g	44,2 %
Methacrylsäure	45,0 g	2,6 %
Bariumsulfat	150,0 g	8,8 %
Dibenzoylperoxid	3,8 g	0,2 %
Lanette E	0,1 g	
Rührerdrehzahl: 500 min ⁻¹		
Reaktionszeit: 450 min		

In einem 2 l-Doppelmantelgefäß, das mit Rückflußkühler und einem dreistufigen MIG-Rührer (Durchmesser 90 % des Reaktorinnendurchmessers) ausgerüstet ist, werden Wasser, Bariumsulfat und Lanette ER (Natrium-Cetylstearylalkoholsulfat) vorgelegt. Der Initiator Dibenzoylperoxid wird im Styrol gelöst. Diese Lösung wird unter Rühren (definierte Rührerdrehzahl) komplett in den Reaktor gegeben. Durch Überleiten von Stickstoff wird der Reaktionsansatz inertisiert. Innerhalb von 30 min wird auf Reaktionstemperatur aufgeheizt. Ist die Reaktionstemperatur erreicht, wird die Methacrylsäuredosierung gestartet. Innerhalb von 3 Stunden erfolgt die gleichmäßige Dosierung des Comonomeren. Der Reaktionsverlauf wird über

ERSATZBLATT (REGEL 26)

- 11 -

gravimetrische Feststoffbestimmung verfolgt. Nach insgesamt 7,5 h ist die Polymerisation beendet. Der Feststoff wird über eine Nutsche abfiltriert und bei ca. 50 °C getrocknet.

analytische Daten:

Teilchengröße: $X_{50} = 38 \mu\text{m}$,

Molmasse: $M_w = 136\ 000$; $M_n = 48\ 000$.

Beispiel 2: Polymerisationsrezeptur B (25 l - Anlage)

	Einwaage	Gewichtsteile
Wasser	12 000,0 g	61,3 %
Styrol	6 000,0 g	30,6 %
Methacrylsäure	360,0 g	1,9 %
Bariumsulfat	1 200,0 g	6,1 %
Dibenzoylperoxid	24,0 g	0,1 %
Lanette E	1,2 g	
Rührerdrehzahl: 300 min ⁻¹		
Reaktionszeit: 450 min		

Die Reaktion erfolgt analog Beispiel 1 in einem Doppelmantelglasreaktor, der ebenfalls mit einem dreistufigen MIG-Rührer (90 % des Reaktorinnendurchmessers) ausgestattet ist. Die Rührerdrehzahl entspricht der gleichen Umfangsgeschwindigkeit wie beim 2 l-Ansatz.

analytische Daten:

Teilchengröße: $X_{50} = 106 \mu\text{m}$,

Molmasse: $M_w = 316\ 000$; $M_n = 107\ 000$.

Beispiel 3: Plastisolrezeptur

	Einwaage	Gewichts- teile
SMA-Polymer aus Beispiel 1*)	41,6 g	43,9 %
Bariumsulfat	4,4 g	17,2 %
Diisononylphthalat	22,5 g	29,9 %
Aerosil 200	0,3 g	0,4 %
Versamid 140	1,5 g	2,0 %
Dicycloheptylphthalat	5,0 g	6,6 %

*) : Die Einwaage SMA-Polymer besteht zu 79 % aus Polymer und zu 11 % aus Bariumsulfat (entsprechend Polymerisationsrezeptur)

Das Plastisol wird entsprechend o.g. Zusammensetzung in einem Becherglas angesetzt und homogenisiert.

Zur Überprüfung der Lagerstabilität wurden Viskositätsmessungen am CARRI-MED CS - Rheometer (Platte/Platte; $\varnothing = 4$ cm) durchgeführt: Messungen des frisch hergestellten Plastisols sowie nach drei Tagen bei 25 °C ergaben praktisch übereinstimmende Werte für die Viskosität in Pas in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit in (1/sec).

Es konnte keine wesentliche Gelierung beobachtet werden. Nach Auftragung eines Films (400 μm) auf ein Blech und anschließender Temperung (15 min

- 13 -

bei 160 °C) wurden homogene, optisch ansprechende und mechanisch stabile (visuelle Beurteilung) Beschichtungen erhalten.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Plastisolzusammensetzung auf Basis von Perlpolymerisaten.
2. Plastisolzusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerteilchen des oder der Perlpolymerisate(s) eine Kern/Schale-Struktur haben.
3. Plastisolzusammensetzung gemäß Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer chlorfrei ist.
4. Plastisolzusammensetzung gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Primärteilchen des oder der Perlpolymerisate einen mittleren Durchmesser von 1 bis 150 µm, vorzugsweise von 5 bis 60 µm, haben.
5. Plastisolzusammensetzung gemäß Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Perlpolymerisat ein Copolymeres enthaltend
 - a) Styrol und/oder α -Methylstyrol und/oder p-Methylstyrol und
 - b) 2 bis 20 Gew.-% (bezogen auf das Copolymeres) olefinisch ungesättigte Carbonsäuren, z. B. Methacrylsäure und/oder Acrylsäure und/oder Itaconsäure und
 - c) gegebenenfalls weitere vernetzend wirkende Comonomere verwendet wird.
6. Plastisolzusammensetzung gemäß Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Dispergiermittel ein in Wasser unlösliches anorganisches

- 15 -

Salz und ein ionischer und/oder nichtionischer Emulgator verwendet wird.

7. Plastisolzusammensetzung gemäß Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es
 - a) 5 bis 50 Gew.-% des Perlpolymerisates,
 - b) 5 bis 60 Gew.-% eines Weichmachers,
 - c) 5 bis 40 Gew.-% Füllstoffe
 - d) 0 bis 10 Gew.-% eines Haftvermittlers
 - e) 0 bis 10 Gew.-% eines Vernetzers
 - f) 0 bis 10 Gew.-% eines Rheologiehilfsmittels
 - g) bis zu 5 Gew.-% weiterer üblichen Zusätze und/oder Hilfsmittel für Plastisoleenthält.
8. Plastisolzusammensetzung gemäß Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Perlpolymerisat nach der Polymerisation durch Filtration von der wäßrigen Phase getrennt wird und anschließend bei ca. 50 °C bis 150 °C getrocknet wird.
9. Verwendung einer Plastisolzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 im Kraftfahrzeugbau als Unterbodenschutzmittel, als Klebstoff für die Haubenunterfütterung, als Masse zum Schwellerschutz, als Metallklebstoff oder als Punktschweißpaste.
10. Verwendung einer Plastisolzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 in der Verpackungsmittelindustrie als Dichtungsmasse für Behälterverschlüsse oder als Nahtabdichtungsmittel oder als Bördelnahtklebstoff für Blechdosen.

- 16 -

11. Verwendung einer Plastisolzusammensetzung gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8 zum Beschichten von Textilien, Tapeten oder Bodenbelägen.
12. Verwendung einer Plastisolzusammensetzung gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Ummantelung von Scheiben insbesondere für den Automobilbau.
13. Verwendung einer Plastisolzusammensetzung gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Herstellung von Bodenbelägen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No
PCT/EP 94/04000

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08K5/00 C08J3/18 C08L25/08 C09J125/02 B65D53/00
D06N1/00 D06N3/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C08K C09D C09J C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	EP,A,0 624 606 (TAKEDA CHEMICAL IND., LTD) 17 November 1994 see page 3, line 55-58; claims 1-22 ---	1-5,7-13
X	EP,A,0 557 944 (TAKEDA CHEM. IND., LTD.) 1 September 1993 see the whole document ---	1-5,7-13
X	EP,A,0 358 181 (THE B.F. GOODRICH CO.) 14 March 1990 see claim 1; example 1 ---	1,4,7-13
A	WO,A,92 07906 (TEROSON GMBH) 14 May 1992 cited in the application -----	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 February 1995

Date of mailing of the international search report

10. 02. 95

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Glikman, J-F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inten. Application No
PCT/EP 94/04000

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0624606	17-11-94	NONE	
EP-A-0557944	01-09-93	CA-A- 2090262	26-08-93
		CA-A- 2090272	26-08-93
		EP-A- 0560113	15-09-93
		JP-A- 6025365	01-02-94
		JP-A- 6192345	12-07-94
		JP-A- 6009730	18-01-94
		US-A- 5362804	08-11-94
EP-A-0358181	14-03-90	AU-B- 630884	12-11-92
		AU-A- 4013389	15-03-90
		JP-A- 2103248	16-04-90
		US-A- 5380786	10-01-95
WO-A-9207906	14-05-92	DE-A- 4034725	07-05-92
		AU-A- 8758591	26-05-92
		CZ-A- 9300759	16-02-94
		EP-A- 0555284	18-08-93
		JP-T- 6502209	10-03-94
		PL-A- 299969	18-04-94

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. des Aktenzeichen
PCT/EP 94/04000

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
IPK 6	C08K5/00 D06N1/00	C08J3/18 D06N3/04
C08L25/08	C09J125/02	B65D53/00
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
IPK 6 C08K C09D C09J C08J		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	EP,A,0 624 606 (TAKEDA CHEMICAL IND., LTD) 17. November 1994 siehe Seite 3, Zeile 55-58; Ansprüche 1-22	1-5,7-13
X	EP,A,0 557 944 (TAKEDA CHEM. IND., LTD.) 1. September 1993 siehe das ganze Dokument	1-5,7-13
X	EP,A,0 358 181 (THE B.F. GOODRICH CO.) 14. März 1990 siehe Anspruch 1; Beispiel 1	1,4,7-13
A	WO,A,92 07906 (TEROSON GMBH) 14. Mai 1992 in der Anmeldung erwähnt	1-13
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benützung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nabeliegend ist "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
1. Februar 1995		10. 02. 95
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Glikman, J-F

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 94/04000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0624606	17-11-94	KEINE	
EP-A-0557944	01-09-93	CA-A- 2090262	26-08-93
		CA-A- 2090272	26-08-93
		EP-A- 0560113	15-09-93
		JP-A- 6025365	01-02-94
		JP-A- 6192345	12-07-94
		JP-A- 6009730	18-01-94
		US-A- 5362804	08-11-94
EP-A-0358181	14-03-90	AU-B- 630884	12-11-92
		AU-A- 4013389	15-03-90
		JP-A- 2103248	16-04-90
		US-A- 5380786	10-01-95
WO-A-9207906	14-05-92	DE-A- 4034725	07-05-92
		AU-A- 8758591	26-05-92
		CZ-A- 9300759	16-02-94
		EP-A- 0555284	18-08-93
		JP-T- 6502209	10-03-94
		PL-A- 299969	18-04-94